Zur Kenntnis der Thiobiazole

und

über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylsulfosemicarbazid und Diphenylsemicarbazid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Julius Becker

aus Berghausen (Baden).

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1896.

Erlangen.

K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.

1896.

Seinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit gewidmet

der Verfasser.

Seinen lieben Eltern

in

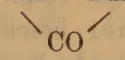
Dankbarkeit gewidmet

der Verfasser.

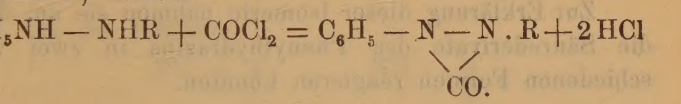
Zur Kenntnis der Thiobiazole, und über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylsulfosemicarbazid und Diphenylsemicarbazid.

Zur Kenntnis der Thiobiazole, und über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylsulfosemicarbazid und Diphenylsemicarbazid.

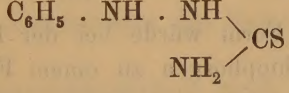
Durch die Untersuchungen über die Einwirkung von Phosgen auf die Säurederivate des Phenylhydrazins sind Freund[1]) und Goldsmith zu einer Reihe schön krystallisierter Verbindungen gekommen, welche sie als Derivate des hypotetischen Carbizins auffassten,



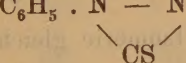
indem sie sich die Reaktion im Sinne folgende Gleichung verlaufend, dachten



E. Fischer[2]) hat ähnlich zusammgesetzte Substanzen beschrieben. Durch Erhitzen von Phenylsulfosemicarbazid



mit Salzsäure ist er zu einer secundären Base gelangt, welcher er den Resultaten der Analyse gemäss die Constitution



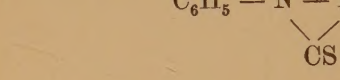
beilegte und den Namen Phenylsulfocarbizin gab.

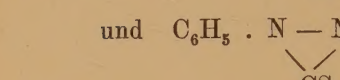
---

[1]) Ber. 21, 2456.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 212, 326.

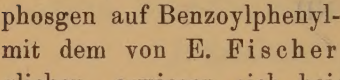
Dem Acetyl- und Benzoylderivate schrieb er die Constitution

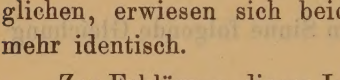


und  zu.

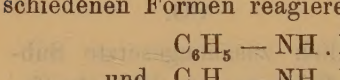
M. Freund und Goldsmith fanden bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Phenylhydrazide, dass in der Wirkungsweise beider Substanzen vollkommen Übereinstimmung herrsche; als sie aber die Reaktionsprodukte von Thiophosgen auf Benzoylphenyl- resp. Acetylphenylhydrazin, mit dem von E. Fischer beschriebenen Körper verglichen, erwiesen sich beide Körper isomer und nicht mehr identisch.

Zur Erklärung dieser Isomerie nahmen sie an, dass die Säurederivate des Phenylhydrazins in zwei verschiedenen Formen reagieren könnten.



und 

Die letztere Form würde bei der Einwirkung von Phosgen resp. Thiophosgen zu einem Fünfring führen:

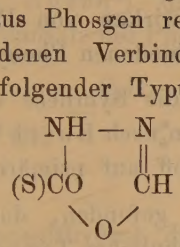


womit die erwähnte Isomerie gleichfalls erklärt wäre.

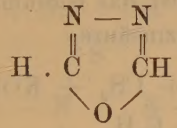
Um Anhaltspunkte über die neue Auffassuug zu bekommen, haben M. Freund und F. Kuhn[1]) die

[1]) Ber. 23, 2821.

verschiedenartigsten Versuche angestellt und dabei gefunden, dass den aus Phosgen resp. Thiophosgen und Hydraziden entstandenen Verbindungen aller Wahrscheinlichkeit noch folgender Typus zu Grunde liege.

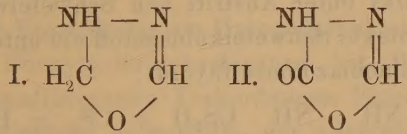


Dieser Wechsel in der Constitution führte einen Namenswechsel mit sich. Sie schlossen sich den von Hantzsch[1]) eingeführten Bezeichnungen an und gaben der Verbindung



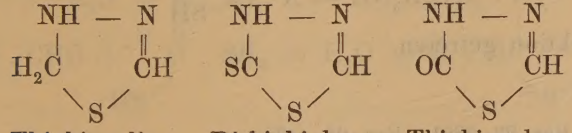
den Namen Biazol.

Für die Formen



ergaben sich alsdann nach der in andern Körperklassen durchgeführten Namenclatur die Namen Biazolin I und Biazolon II.

Ist das Ringsauerstoffatom durch Schwefel ersetzt, so entsteht das Thiobiazolon, sind beide Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt, so spricht man von einem Dithiobiazolon.



Thiobiazolin. Dithiobialon. Thiobiazolon.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249. 1.

Allgemein wurden diese Verbindungen bis jetzt dargestellt durch Einwirken von Phosgen resp. Thiophosgen auf die verschiedenen Phenylhydrazinderivate.[1])

Glatt lässt sich die Synthese der Thio- resp. Dithiobiazole durchführen nach Busch[2]) durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf primäre Hydrazine.

M. Busch hat gefunden, dass Phenylhydrazin, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelkohlenstoff zu phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin[3]) vereinigt, unter gewissen Bedingungen ein neues Condensationsprodukt mit Schwefelkohlenstoff liefert.

Es entsteht zunächst das Kaliumsalz der Fischerschen Phenylsulfocarbazinsäure

$$C_6H_5 . NH . NH + CS_2 + KOH = H_2O + CS\begin{matrix}\diagup NH . NH . C_6H_5 \\ \diagdown SK\end{matrix}$$

auf dieses wirkt unter Austritt von Schwefelwasserstoff ein zweites Molekül Schwefelkohlenstoff ein unter Bildung von Phenyldithiobiazolonsulfhydrat:

$$C_6H_5 . NH - NH . CS_2H + CS_2 = H_2S + \begin{matrix} C_6H_5 - N - N \\ \quad\quad | \quad\quad \| \\ \quad\quad SC \quad\quad C . S . H \\ \quad\quad\quad \diagdown S \diagup \end{matrix}$$

es ist dabei analog den Beobachtungen von Freund die Phenylsulfocarbazinsäure in der trautomeren Form

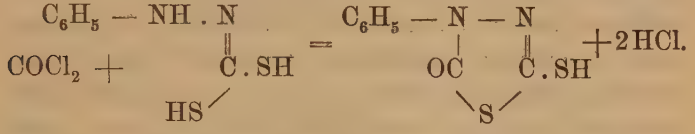
$$C_6H_5NH - N : C\begin{matrix}\diagup SH \\ \diagdown SH\end{matrix}$$

in Reaktion getreten.

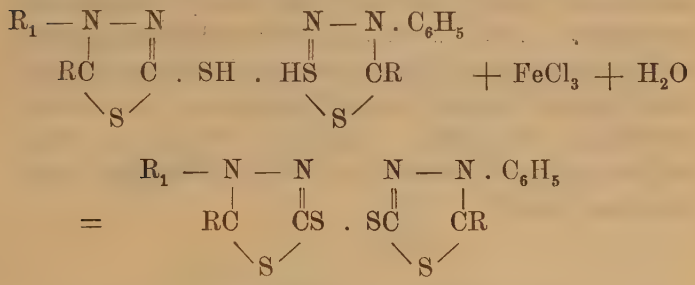
---

[1]) Ber. 23, 2821. Ber. 24, 4178.
[2]) Ber. 27, 2507. Ber. 28, 2635.
[3]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 114.

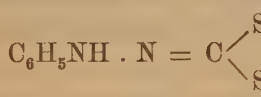
Weiter erhielt Busch[1]) durch Einwirken von Phosgen auf das Kaliumsalz der Phenylsulfocarbazinsäure



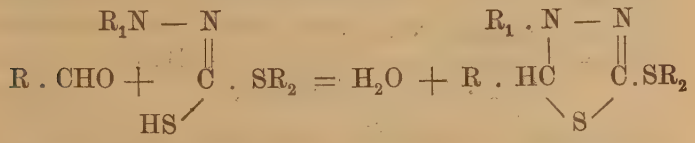
Das Thiobiazolonsulfhydrat, dieses geht durch Oxydation mit Eisenchlorid leicht in das Disulfid über, nach dem allgemeinen Schema:



Durch Einwirkung von Halogenalkyl auf das Kaliumsalz der Phenylsulfocarbazinsäure hat Busch[2]) sehr schön krystallisierende Verbindungen Ester der Phenylsulfocarbazinsäure dargestellt, der allgemeinen Formel



Durch Condensation dieser Ester mit Aldehyden ist Busch zu Thioäthern des Thiobiazolinsulfhydrats gelangt nach folgender Gleichung:

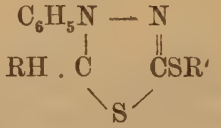


---

[1]) Ber. 27, 2507.

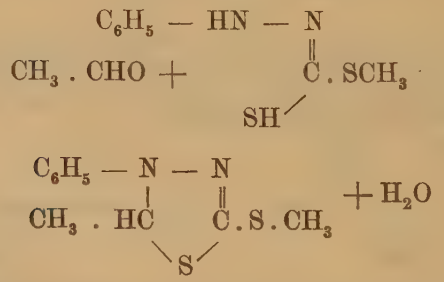
[2]) Ber. 27, 2636.

Auf Anregung vom Herrn Dr. Busch habe ich nun untersucht, ob die Einführung von Alkylresten in das Kaliumsalz und die Condensation der daraus entstandenen Estern mit sowohl aliphatischen als aromatischen Aldehyden allgemeine Giltigkeit hätte. Ich bemerkte dabei, dass die Condensation mit aliphatischen Aldehyden schon in der Kälte glatt vor sich gehe, während bei aromatischen Aldehyden eine Zufuhr von Wärme erforderlich ist. Der von mir dargestellte Äthyl- und Benzylester sind schön krystallisierte Verbindungen, welche sich aber wie der von Busch dargestellte Methylester nicht allzulange ohne Farbenänderung und diese bedingende Zersetzung aufbewahren lassen; schon längeres Stehen in der Mutterlauge bewirkt eine Trübung der Krystalle. Je nach der Wahl des Äthers und des Aldehyds erhielt ich die verschiedenen Thioäther der Form



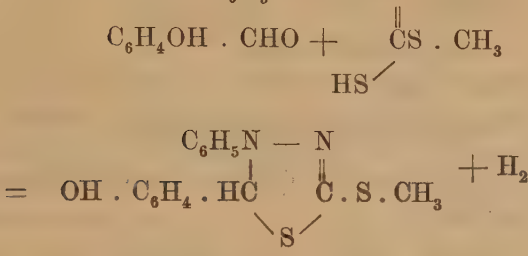
wo R = Aldehydrest, R′ ein Alkyl bedeutet.

Ich erhielt so durch Vereinigung des Methylesters mit Acetaldehyd das Methylphenylthiobiazolinmethylsulfid.



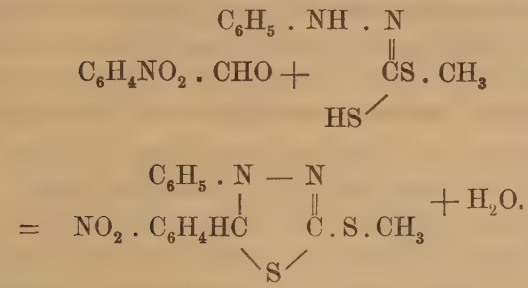
Durch Kondensation von Methylester mit Salicylaldehyd das

Phenyl-o-oxyphenylthiobiazolinmethylsulfid:



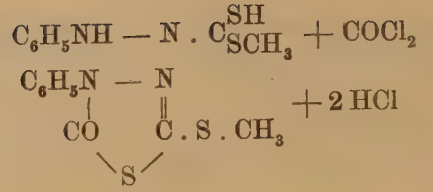
Durch Condensation von Methylester m-nitrobenzaldehyd das entsprechende

Phenyl-m-nitrophenylthiobiazolinmethylsulfid:



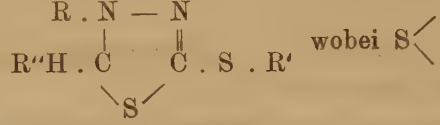
Wie die Aldehyde sich mit den Estern der Phenylsulfocarbazinsäure zu Thioäthern der Thiobiazolinsulfhydrate vereinigen, gehen die Ester mit Phosgen ringförmige Bindungen ein unter Bildung von Biazolonen, wenigstens habe ich den Versuch mit dem Methylester durchgeführt; es hat sich aber dabei gezeigt, dass neben dem Biazolon, welches in überwiegender Menge entsteht, gleichzeitig ein Nebenprodukt in geringer Menge sich bildet, welches ich jedoch nicht genauer untersucht habe.

Das in der Hauptmenge entstandene Produkt ist das gewünschte Biazolon und ist analog den übrigen Biazolonderivaten aus seinen Componenten enstanden.



Phenylthiobiazolonmethylsulfid.

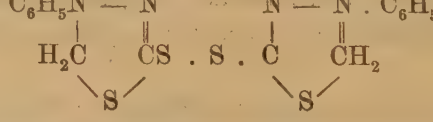
Da die Thioäther der Thiobiazalonsulfhydrate der allgemeinen Formel



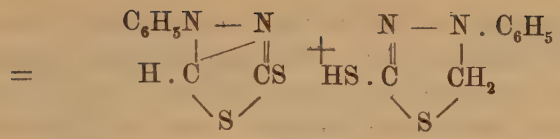
als Sulfide aufgefasst werden können, so lag der Gedanke sehr nahe, dass erstere analog den Sulfiden mit Jod und Brom additionelle Verbindungen eingehen würden, diesbezügliche Versuche bestätigten die Vermutungen.

So erhielt ich aus dem Methylphenylthiobiazolinmethylsulfid ein sehr schön krystallisiertes Produkt, auf seine näheren Eigenschaften werde ich, so weit mir dieselben bekannt wurden im experimentellen Teile eingehen. Mit Brom erhielt ich gleichfalls ein Additionsprodukt.

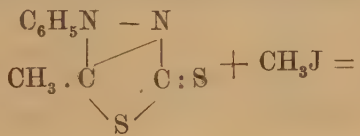
Wie schon oben erwähnt, gehen die Thiobiazolonsulfhydrate durch Oxydation in Disulfide über; diese letzteren zeigen bei längerem Erhitzen mit Chloroform ein eigentümliches Verhalten; dieselben erleiden nach längerem Erhitzen mit Chloroform eine Spaltung[1]) nach folgender Gleichung:

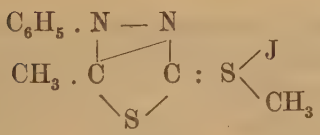


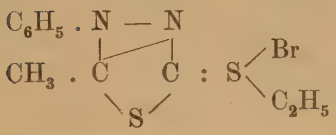
[1]) Ber. 28, 2635.



es resultiert also das Sulfhydrat und ein Produkt, welches in seiner Constitution von den bisherigen abweicht. Dasselbe ist der Repräsentant einer neuen Reihe von Biazolonderivaten, welche Busch in Anlehnung an die Nomenclatur von Freund[1]) mit dem Namen Isodithiobiazolone bezeichnet hat. Diese Isobiazolone gehen mit Jodmethyl und Bromäthyl unter gewissen Bedingungen additionelle Verbindungen ein, indem der Schwefel vom zweiwertigen in vierwertigen übergeht.







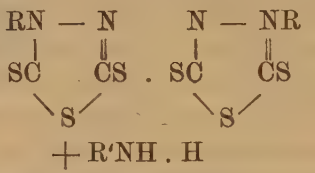
Beim Versuche mit Alkali die etwa zu erwartende Base zu erhalten, erhielt ich ein sehr schnell verschmierendes Öl, weshalb ich die weitere Untersuchung aufgab.

Einwirken von Äthylnitrat und Benzylchlorid auf das Isobiazolon, brachten überhaupt keine Veränderung hervor.

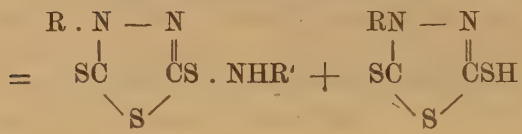
---

[1]) Ber. 23, 2823.

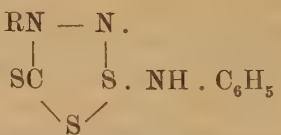
Im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen habe ich das Verhalten der Thiobiazolindisulfide gegen Ammoniak und Aminbasen näher studiert. Busch hat nämlich die Beobachtung gemacht, dass die Disulfide der Dithiobiazolonsulfhydrate unter dem Einfluss der genannten Basen allgemein im Sinne folgender Gleichung gespalten werden,



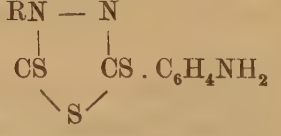
wo R' ein Wasserstoff oder Alkyl sein kann



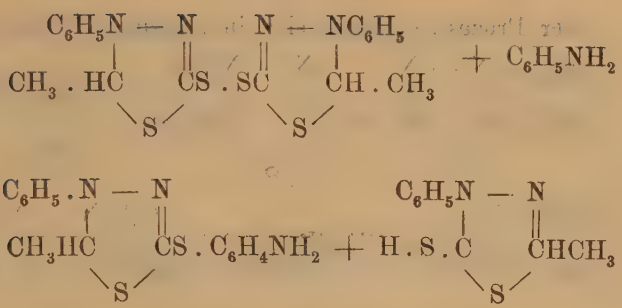
Ist der Kohlenwasserstoffrest aromatischer Natur, so findet gleichzeitig eine Umlagerung des zunächst entstehenden Sulfamins statt. So erhält man z. B. beim Erhitzen der fraglichen Disulfide mit Anilin nicht ein Derivat der Form



sondern ein Aminophenylsulfid:



Fand nun eine ähnliche Spaltung bei den Thiobiazolindisulfiden statt, so müsste sich dieselbe im Sinne folgender Gleichung vollzogen haben:



Ich untersuchte zuerst das Verhalten von Phenylmethylthiobiazolindisulfid gegen Anilin. Thatsächlich erhielt ich zwei Reaktionsprodukte. Das eine von höherem Schmelzpunkte in überwiegender Menge.

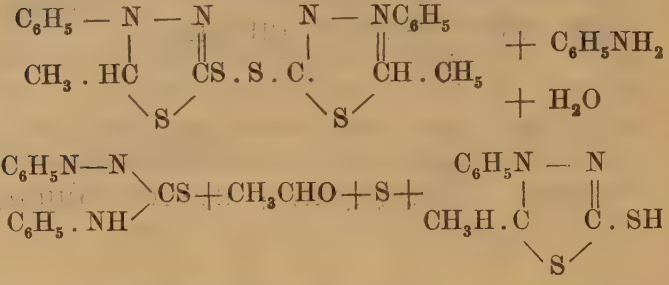
Auf die Darstellung beider werde ich im experimentellen Teil zurückkommen. Zuerst werde ich mich mit dem Produkt beschäftigen, welches ich in reichlicher Menge erhielt.

Da ich nach den obigen Darlegungen erwarten musste, dass eine primäre Base vorliege, wandte ich die für diese charakteristischen Reaktionen an; ich erhielt durch Diazotiren und Kombiniren mit β-Naphtol einen schönen roten Farbstoff, auf welchen ich ausführlicher zu sprechen kommen werde; doch hat sich später gezeigt, dass das β-Naphtol dabei gar nicht in Reaktion trat.

Die Analyse ergab anfangs immer falsche Daten, da Schwefel mechanisch begemengt war.

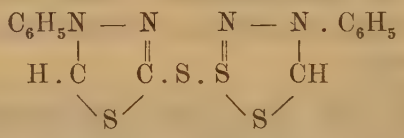
Nach mehrfachem Umkrystallisieren erhielt ich dann ein Produkt, das seiner procentischen Zusammensetzung und seinem ganzen Verhalten nach identisch war mit Diphenylsulfosemicarbazid. Darnach ist also das Disulfid durch Anilin in ganz anderem Sinne gespalten worden, wie das Disulfid des Dithiobiazolonsulfhydrats.

Der Prozess vollzieht sich in folgender Weise:



Mit dieser Reaktion steht die Untersuchung des zweiten Produktes im Einklang, es hat sich dasselbe in der That mit dem Thiobiazolinsulfhydrat indentisch erwiesen.

Beim Versuche das Disulfid des Phenylthiobiazolinsulfhydrats



durch Anilin zu spalten, erhielt ich ebenfalls Diphenylsulfosemicarbazid und Sulfhydrat, ein weiterer Beleg dafür, dass die Aldehydgruppe eliminiert und die Spaltung nach der bereits angedeuteten Richtung vor sich gegangen ist.

Analog der Spaltung des Disulfids mit Anilin zu Diphenylsulfosemicarbazid, geht dieselbe mit Ammoniak zu Monophenylsulfosemicarbazid vor sich.

Experimenteller Teil.

Äthylester.

Das Phenylsulfocarbazinsaure Kali wird in gewöhnlichem Alkohol gelöst und die molekulare Menge Jodäthyl zugegeben, nach kurzer Zeit scheidet sich der Ester in schönen, spiesigen Krystallen aus; dieselben sind anfangs sehr schön wasserhell; zeigen aber nach kurzem Stehen in der Lauge einen Stich ins Rötliche.

Aus verdünntem Alkohol lässt sich der Ester in schönen, weissen Prismen umkrystallisieren vom Schmelzpunkt 127°. Dieselben lösen sich in Äther, Benzol, Alkohol, Äther + Ligroïn, und in Eisessig beim Erwärmen.

Analyse für $C_9H_{12}N_2S_2$:

I. 0,1960 gr.

II. 0,1949 gr, v = 23,9, t = 22, b = 746.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C 50,94	50,99	
H 5,66	5,49	
N 13,20		13,66.

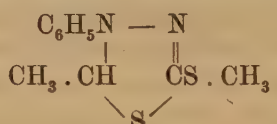
Benzylester.

In die alkoholische Lösung des Kaliumsalzes wird die berechnete Menge Benzylchlorid zugegeben, es scheiden sich sofort schöne weisse Nadeln ab, welche nach gelindem Erwärmen bald das ganze Gefäss anfüllen.

Dieselben lassen sich nicht gut aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren, weil bei gelindem Erwärmen schon Zersetzung eintritt; am besten krystallisiert man deshalb aus Benzol um. Der Ester scheidet sich dabei in prachtvollen, derben, weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 164° ab.

Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Äther, wenig in Ligroïn. Der aus Benzol umkrystallierte Ester lässt sich vollkommen rein jetzt aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren, nur ist auch hier längere Berührung mit der Mutterlauge zu vermeiden.

Methylphenylthiobiazolonmethylsulfid.



Der Methylester[1]) wird in verdünntem Alkohol gelöst und so weit abgekühlt bis Krystalle anfangen sich auszuscheiden, alsdann wird durch den Rückflusskühler die molekulare Menge Acetaldehyd zugegeben und 12 Stunden sich selbst überlassen. Das Gefäss füllt sich in dieser Zeit mit schönen weissen Nadeln an; sie lassen sich schon aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und zeigen einen Schmelzpunkt von 88—89°. Der Körper löst sich leicht in:

Benzol,
Eisessig,
Ligroïn beim Erwärmen,
Alkohol,
Äther.

Anlyse für $C_{10}H_{12}N_2S_2$:
0,1865 gr S.

---

[1]) Ber. 27, 2507.

Berechnet:	Gefunden:
C 53,71 %	53,833 %
H 5,357 %.	5,790 %.

Addition von Jod zu Methylphenylthiobiazolinmethylsulfid.

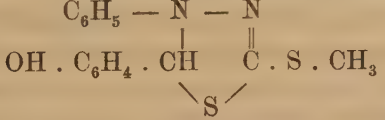
Beide Komponenten wurden in ätherischer Lösung zusammengegeben, nach längerem Stehen schieden sich metallisch glänzende, blaugraue, prachtvolle Nädelchen ab, dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 156°.

Sie sind ausser in Alkohol nur noch löslich aber bedeutend schwerer in Benzol und Chloroform. Durch die Analyse wurde festgestellt, dass sich jedenfalls mehr wie zwei Jod angelagert haben; nähere Untersuchungen mussten aus Mangel an Material unterbleiben.

Dasselbe Verfahren bei Brom angewandt, giebt einen gelblichen öligen Niederschlag, der sich gegen jedes Lösungsmittel unempfindlich zeigte, nur Chloroform löste sehr geringe Spuren.

Die Analyse konnte nicht ausgeführt werden, weil das Produkt durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden konnte.

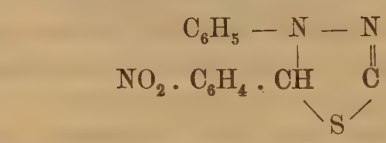
Phenyl-o-oxyphenylthiobiazolonmethylsulfid.



Molekulare Mengen des Methylesters und des Aldehyds wurden im Reagenzrohr eine Stunde lang im siedenden Wasser erhitzt, eine Veränderung des Gemisches war dabei nicht zu bemerken, erst nach einstündigem Erhitzen auf 110° im Ölbade floss das Gemisch zu einer syrupähnlichen Masse zusammen, während zugleich an den Wandungen des Probierrohres sich Wasser-

tropfen niederschlugen. Die zähe Masse konnte weder aus Alkohol noch im Vacuum krystallisiert erhalten werden; besser gelang der Versuch mit heissem Benzol. Ich löste die ölige Masse in heissem Benzol und gab so viel Gasolin zu, dass die Lösung gerade noch ungetrübt blieb; bei längerem Stehen in Eismischung schieden sich gelbliche Krystalle ab, dasselbe Verfahren wiederholt lieferte schön ausgebildete, quadratische Täfelchen von gelber Farbe und Schmelzpunkt 121°.

Phenyl-m-nitrophenylthiobiazolonmethylsulfid.



aus dem Methylester und m-nitrobenzaldehyd.

Der Methylester wurde in wenig absoluten Alkohol gelöst, dazu etwas mehr als die molekulare Menge m-nitrobenzaldehyd zugegeben.

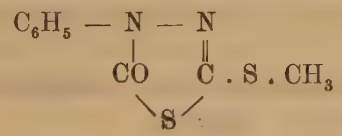
Das Ganze wurde in einem mit Rückflussrohr versehenen Reagenzglas zwei Stunden lang bei Siedetemperatur im Wasserbade erwärmt, die Umsetzung erfolgte auf diese Art nur teilweise.

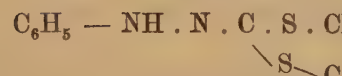
Ich schlug nun folgenden Weg ein: Die Komponenten wurden in einer Reibschale fein zusammengerieben, das Gemisch im Probierrohr eine Stunde lang auf 100° erhitzt, das Ganze floss dabei zu einem rötlichbraunen Öle zusammen, gleichzeitig schlug sich Wasser nieder. Das ölige Produkt wurde in heissem absolutem Alkohol gelöst, beim Erkalten schieden sich prachtvolle, gelbe, quadratische Täfelchen ab, dieselben nochmals umkrystallisiert zeigten einen Schmelzpunkt von 106° und lösten sich in Äther, absolutem Alkohol, heissem Eisessig, ziemlich schwer in Ligroïn. Ausbeute theoretisch.

Analyse für $C_{15}H_{13}N_3S_2O_2$:
I. 0,151 gr Subst.,
II. 0,191 gr Subst.

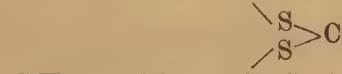
Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C 54,38 %	54,30 %	
H 3,92 %	4,17 %	
N 12,68 %		12,69 %.

Phenylthiobiazolonmethylsulfid aus Phosgen + Methylester.





und



Der Methylester wurde in ubsolutem Äther gelöst, dazu etwas mehr als die molekulare Menge in Toluol gelöstes Phosgen zugegeben, die Lösung färbte sich sofort gelb; nach mehrstündigem Stehen schieden sich feine, weisse Nädelchen ab, dieselben müssen ohne Umkrystallisieren zur Analyse verwendet werden, sie zeigen einem Schmelzpunkt von 136° und sind in Wasser und den übrigen sonst gebräuchlichen Solventien leicht löslich.

Die Analyse spricht annähernd für die Vereinigung zweier Moleküle Methylester mit einem Molekül Phosgen unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäure.

Analyse für $C_{17}H_{18} . N_4S_3O$.
Angew. Subst. = 0,151.

Berechnet:	Gefunden:
N 14,35 %	N 13,96 %

bei v = 19, b = 738, t = 20.

Vertreibt man das Toluol auf dem Wasserbade bei 100° im Dampfstrom, so bleibt ein gelbes, dickflüssiges Öl zurück, welches nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Dieselbe lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und scheidet sich in fast farblosen glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 42° ab.

Die Analyse spricht für das Biazolon.

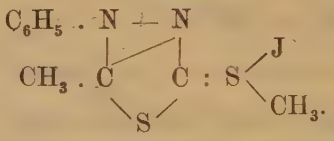
Analyse. Angew. Substanz 0,1305.

Berechnet für $C_9H_8N_2S_2O$: Gefunden:

N 12,4 % N 12,64 %,

bei v = 15, b = 743, t = 23.

Einwirkuug von Jodmethyl auf der Methylphenylisodithiobiazolon.



Das Phenylmethylisodithiobiazolon wurde in Methylalkohohol suspendiert und dazu die molekulare Menge Jodmethyl zugegeben, nach kurzem Erhitzen am Rückflusskühler, erstarrte das Ganze bei genügender Concentration zu einer strahlig krystallinischen Masse. Das Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt, es löst sich darin nur schwer.

Es krystallisiert in sehr schönen, langen, glänzenden Nadeln aus, welche sich in Wasser, Methylalkohol und gewöhnlichem Alkohol leicht lösen, dagegen in Äther, Toluol, Benzol fast unlöslich sind. Die Substunz beginnt bei 160° braun zu werden, erreicht bei 176° und schmilzt bei 180° zu einem braunen Öle zusammen.

Versuche, mit Ätzalkalien und Alkalikarbonaten die freie Base zu erhalten, mussten aufgegeben werden, da der erhaltene Niederschlag, sich aus Äther stets ölig abschied.

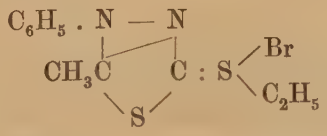
Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylmethylisodithiobiazolon.

Nachdem halbstündiges Kochen der beiden Komponenten in Ähyilatalkohol am Rückflusskühler zu keinem Resultate geführt hatte, schloss ich das Gemenge mit wenig Äthylalkohol ein und erhitzte eine Stunde in der Wasserbombe auf 100°. Das Ganze färbte sich dabei gelblich; auf Zusatz von Äther schieden sich nach kurzer Zeit prachtvolle wasserklare spiesige Krystalle ab, dieselben konnten sofort zur Analyse verwendet werden; sie werden bei 183° rot und weich und schmelzen bei 190° unter Zersetzung zu einem braunroten Öle. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Wasser, nicht in Äther und Benzol, giebt in wässeriger Lösung mit Alkali einen orangeroten Niederschlag, der aber bald verschmierte.

Analyse für $C_{11}H_{13}N_2S_2Br$:
Angewandte Substanz = 0,189.
v = 15, t = 19, b = 742.

Berechnet:	Gefunden:
N 8,83 %.	N = 8,37 %.

Die Analyse liess annähernd die Annahme folgender Constitution zu:



Einwirkung von Anilin auf das Disulfid des Methylphenylbiazlinsulfhydrads.

Disulfid (10 gr) und das doppelte Molekül Anilin (4,5) werden in absolutem Alkohol gelöst durch Kochen am Rückflusskühler, von etwa Ungelösten abfiltriert.

Nach dem Erkalten scheidet sich das Diphenylsulfosemicarbazid in feinen, weissen Nädelchen ab.

Das Filtrat wird mit Waser versetzt -- durch ausscheidenden Schwefel trübt sich die Flüssigkeit — und 12 Stunden sich überlassen. Der Boden des Gefässes bedeckt sich mit einer gelblich weissen Kruste. Dieselbe enthält noch Schwefel mechanisch beigemengt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Sulfhydrat rein in schönen Krystallen.

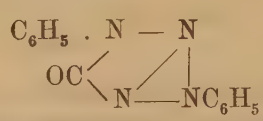
Meinen späteren Bedarf an Diphenylsulfosemicarbazid deckte ich mir durch Darstellung aus Phenylhydrazin und Phenylsenföl.

Analog der Spaltung des Disulfids mit Anilin zu Diphenylsulfocarbazid, geht dieselbe mit Ammoniak zu Monophenylsulfosemicarbazid vor sich.

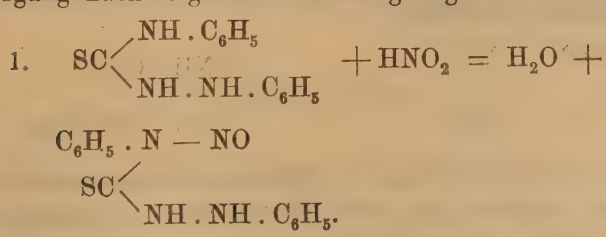
Einwirkung salpetriger Säure auf Diphenylsulfosemicarbazid und Diphenylsemicarbazid.

Durch Einwirken salpetriger Säure auf Diphenylsulfosemicarbazid entsteht ein prächtig dunkelroter Körper mit stark basischen Eigenschaften und relativ grosser Beständigkeit gegen Alkalien, mit Säuren liefert derselbe in Wasser dissociirende schön krystallisierte gelbe Salze, mit Platinchlorid ein schön gelbes Doppelsalz. Die Reaktion vollzieht sich unter Schwefelabscheidung, thatsächlich erwies sich der Körper auch schwefelfrei, die weitere analytische Untersuchung ergab Werte, welche der Zusammensetzung $C_{13}H_{10} . N_4O$ entsprachen.

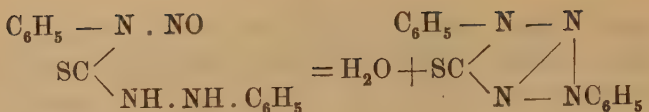
Das ganze Verhalten des Reaktionsproduktes kann man mit folgender Pormel



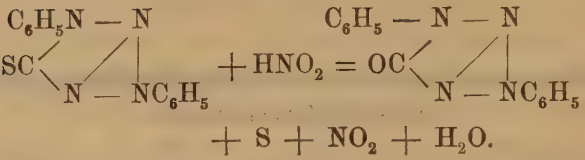
sehr wohl in Einklang bringen und zwar kann der Vorgang nach folgenden Gleichungen gedacht werden.[1])



[1]) 29, 1686.

2. 

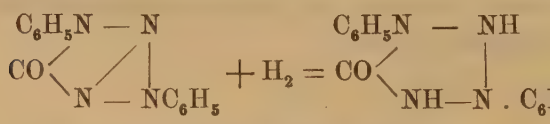
und



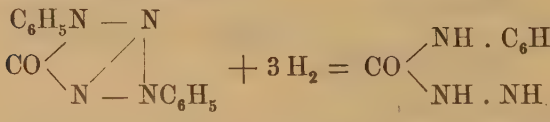
Das neue Produkt wäre ein Repräsentant einer noch unbekannten Reihe von Tetrazolderivaten, ich werde es deshalb mit dem Namen Isotetrazol benennen, und zwar Diphenylisotetrazolon.

Phenylazocarbonanilid.

Es lag der Gedanke sehr nahe, dass durch Reduktion das Isotetrazolons unter Aufhebung der Diagonalbindung ein Körper nach folgender Gleichung enstehen könnte.

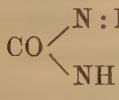


Das Experiment hat aber ergeben, dass unter der Einwirkung nascierenden Wasserstoffs der Ring unter Ammoniakentwicklung gespalten wird, und dass Diphenylsemicarbazid resultiert.

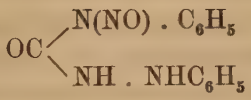


Nach dem Verhalten des Diphenylsulfosemicarbazids war zu erwarten, dass sich die Synthese des Diphenylisotetrazolons ebensogut aus dem nicht geschwefelten Semicarbazid bewerkstelligen liesse.

Widererwarten entstand aber durch Einwirken der salpetrigen Säure auf das Semicarbazid ein Körper, der sich seinem ganzen Verhalten nach als eine Nitrosoverbindung erkennen liess, welche Annahme auch durch die Liebermannsche Reaktion bestätigt wurde. Aus absolutem Alkohol krystallisiert der Körper in schönen, weissen Blättchen aus, welche in trockenem Zustande äusserst elektrisch sind. Dieses Produkt ist sehr unbeständiger Natur, schon beim kurzen Erhitzen mit Wasser oder Alkohol spaltet es die NO-gruppe ab unter Bildung von Phenylazocarbonanilid



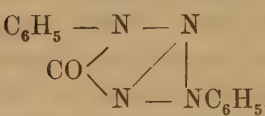
Das ganze Verhalten des Nitrosokörpers im Verein mit den analytischen Ergebnissen deutet auf die Constitution



hin.

Experimentelles.

Diphenylisotetrazolon.



Diphenylsemicarbazid wird in überschüssigem Alkohol gelöst, die doppelte als berechnete Menge Salzsäure zugegeben und mit zwei Molekülen Natriumnitritlösung versetzt. Die Temperatur darf nicht über 10° steigen. Man filtriert von dem abgeschiedenen Schwefel ab, lässt das Filtrat gleichzeitig in mit viel Wasser verdünntes Alkali laufen, um die überschüssige Salzsäure zu binden. Das Tetrazolon scheidet sich bei günstiger Operation schön krystallinisch ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Aus 6 gr Semicarbazid 5,8 gr Isotetrazolon. Aus möglichst wenig verdünntem Alkohol scheidet sich der Körper in prächtigen, dunkelroten Nadeln ab. Dieselben schmelzen bei 110° unter Zersetzung. Das Isotetrazolon wird von Benzol und heissem Alkohol sehr leicht aufgenommen, weniger von Äther und schwer von Ligroïn.

Analyse für $C_{13} . N_4H_{10}O$:
I. 0,1564 gr,
II. 0,2725 gr.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C 65,55 %	65,79 %	
H 4,20 %	4,47 %	
N 23,35 %		23,53 %.

v = 55,2, b = 740, t = 13.

Das Molekulargewicht nach der Gefrierpunktsmethode in Phenol als Lösungsmittel bestimmt, ergab:

M = 215,
berechnet = 238.

Das Diphenylisotetrazolon ist eine starke Base, es liefert mit Mineralsäuren, schön gelb gefärbte Salze, die durch Wasser dissocieren, auf Zusatz von etwas Säure sich wieder lösen. Längeres Erhitzen der sauren Lösung führt unter Zersetzung zu einem schönen, roten Körper, dieser ist das später erwähnte Phenylazocarbonanilid.

In saurer wässeriger Lösung färbt das Isotetrazol Seide sehr schön goldorange. Die Farbe zeigt sich gegen Seife und Licht sehr beständig.

Das salzsaure Salz wird dargestellt durch direktes Lösen des Tetrazols in verdünnter Salzsäure, es krystallisiert nach einigem Stehen in schönen, gelben Nadeln aus vom Schmelzpunkt 164°, dieselben lösen sich leicht in verdünntem Alkohol. Sonderbarer Weise zeigten die wiederholt ausgeführten Chlorbestimmungen ein bedeutendes Plus an Chlor und zwar liegt der Wert zwischen $C_{13}H_{10}N_4O$, HCl und $C_{13}H_{10}N_4O$, 2 HCl.

Analysen:

1. Angew. Subst. 0,1630 gr, gef. 16,809 % Cl,
2. „ „ 0,1303 „ „ 17,09 „ „
3. „ „ 0,227 „ „ 16,65 „ „
4. während für 1 HCl, berech. 12,93
„ „ 2 HCl „ 22,90
$1^1/_2$ HCl 17,96.

Das

Sulfat

wird aus verdünnter schwefelsaurer Lösung in gelben, glänzenden Nadeln erhalten, die sich wie das salzsaure

Salz leicht in Alkohol lösen, starkes Erhitzen ist aus den oben angegebenen Gründen zu vermeiden, Schmelzpunkt 188°.

Analyse für $C_{13}H_{10}N_4O$, H_2SO_4.
Berechnet 29,16 % H_2SO_4,
Gefunden 28,72 „ „

Das Nitrat zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus.

Da das Pikrat in Alkohol sehr leicht löslich ist, stellt man es am besten dar durch Vereinigung der ätherischen Lösungen der Base und der Pikrinsäure, dabei scheidet sich das Salz in gelben, feinen Nädelchen aus, vom Schmelzpunkt 133 — 134°.

Analyse für $C_{13}H_{10}N_4O$, $N_3O_7 . C_6H_3$.
Angewandte Substauz = 0,1715 gr.

Berechnet:	Gefunden:
N 20,98 %.	N 21,17 %.

v = 33, b = 739, t = 22.

Das

Platindoppelsalz

wird erhalten, indem man zur konzentierten alkoholischen Lösung der Base so viel Salzsäure zufügt, bis die rote Farbe gerade verschwunden ist, auf Zusatz der entsprechenden Menge Platinchlorid fällt das Doppelsalz in orange-gelben Nädelchen aus, vom Schmelzpunkt 218°. dieselben lösen sich leicht in Alkohol, weniger in Wasser,

Analyse für $(C_{13}H_{10}N_4O . HCl)PtCl_4$.
Angewandte Substanz = 0,124 gr.

Berechnet:	Gefunden:
P 21,75 %.	P 21,90 %.

Reduktion des Diphenylisotetrazolons.

Das Diphenylisotetrazolon wird in wenig Alkohol gelöst, dazu die berechnete Menge Zinkstaub auf einmal

zugegeben und jetzt durch einen Tropftrichter langsam so lange Eisessig zugefügt, bis die rote Farbe verschwunden ist. Die Operation wird unter guter Kühlung in der Kältemischung vorgenommen. Das Ganze wird vom Zinkstaub abfiltriert und zum Filtrat bis zur beginnenden Lösung Wasser zugegeben. Das Reaktionsprodukt scheidet sich langsam ab in schönen, wasserhellen Nadeln, die sich durch Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt identisch erweisen mit Diphenylsemicarbazid.

Nitrosodiphenylsemicarbazid.

$C_6H_5 . NH . NH . CO . N(NO) . C_6H_5$.

Fügt man zu der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung des Diphenylsemicarbazids die molekulare Monge Natriumnitrit und sorgt dabei für gute Kühlung, so erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einem Brei gelblich-weisser verfilzter Nädelchen. Bei dem Versuch, das Produkt aus heissem Alkohol umzukrystallisieren, trat plötzlich eine Gasentwicklung ein, herrührend von freigewordener salpetriger Säure, während sich die Flüssigkeit gleichzeitig mehr und mehr rot färbte.

Durch Zusatz von Wasser fällt das Phenylazocarbonanilid leicht aus.

Man krystallisiert das Nitrosoderivat am besten aus kaltem Alkohol um und fällt auf Zusatz von Wasser. Schmelzpunkt 174 — 175°.

Der Körper ist nicht sehr beständig, bei längerem Stehen an feuchter Luft, zersetzt er sich unter Entwicklung salpetriger Säure. Durch die Liebermannsche Reaktion ist der Körper genügend als Nitrosoprodukt charakterisiert.

Analyse für $C_{13}H_{12}N_4O_2$.

Angewandte Substanz = 0,2113.

Berechnet:	Gefunden:
N 21,87 %.	N 21,74 %.

v = 41,7, b = 736, t = 29.

Das

Phenylazocarbonanilid

lässt sich leicht aus dem Diphenylsemicarbazid gewinnen wenn man zur alkoholischen Lösung Eisenchlorid zufügt. Die Lösung färbt sich anfangs intensivrot, bei weiterem oxydieren scheidet sich das Produkt dann in schönen, roten Blättchen aus, auch hierbei muss genügend gekühlt werden. Die Oxydation verläuft glatt.

Wie bereits oben erwähnt, entsteht dieser Körper auch, wenn man Nitrosodiphenylsemicarbazid mit Alkohol erhitzt, noch schneller vollzieht sich dieser Prozess durch Kochen der Lösung in Eisessig. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so fällt man das Reaktionsprodukt mit Wasser. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, liefert es prächtige, orangerote Blättchen vom Schmelzpunkt 121 — 122°. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Äther und Benzol, schwer in Ligroïn.

Diese Verbindung ist gegen Säuren und Alkali vollkommen indifferent.

Analyse für $C_{13}H_{11} . N_2O$.

Angewandte Substanz = 0,152 gr.

Berechnet:	Gefunden:
C 69,33 %	C 68,94 %
H 4,88 %	H 5,15 %.

An dieser Stelle möge es mir vergönnt sein, Herrn Privatdozent Dr. Busch, auf dessen Anregung vorliegende

Arbeit entstand, für sein herzliches Entgegenkommen und für die vielfache Unterstützung, welche er mir zu teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ferner fühle ich mich Herrn Prof. Dr. O. Fischer, in dessen Laboratorium die Arbeit ausgeführt wurde, zu grossem Dank verpflichtet, für das rege Interesse, mit welchem er meiner Arbeit folgte.

Lebenslauf.

Ich, Karl, Julius, Gustav Becker, wurde geboren am 17. September 1870 zu Berghausen, in Baden, als Sohn des Gastwirts Julius Becker und dessen Frau Maria, geborene Rinklin, beide evang. Confession. Meinen ersten Unterricht erhielt ich in der Volksschule zu Berghausen. Mit 11 Jahren besuchte ich das Realprogymnasium zu Durlach und unterzog mich daselbst dem einjährig-freiwilligen Examen. Besuchte alsdann das Realgymnasium zu Karlsruhe und bestand im Juli 1891 daselbst das Abiturienexamen.

Von Oktober 1891 bis Juli 1894 studierte ich an der technischen Hochschule zu Karlsruhe Chemie und bezog dann im Herbst 1894 die Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen. Am 24. Juli reichte ich daselbst vorliegende Arbeit dem Dekan der hohen philosophischen Fakultät ein und bestand am 29. Juli die mündliche Doktorprüfung.